

# 激光诱导击穿光谱法分析玻璃成分的实验研究<sup>\*</sup>

李鹏艳<sup>1</sup>, 谢承利<sup>1</sup>, 陆继东<sup>1\*\*</sup>, 林兆祥<sup>2</sup>, 李捷<sup>1</sup>, 杨立飞<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074; <sup>2</sup>中南民族大学电信学院, 湖北 武汉 430074)

**摘要** 对用激光诱导击穿光谱方法分析玻璃样品成分进行了实验研究, 采用自由定标计算方法定量分析了玻璃样品的成分。通过实验的对比表明, 在多元素同步分析时, 光谱采样的延迟时间与门宽均设置为  $1.0\mu\text{s}$  时光谱分析效果较好。激光脉冲的聚焦点位于样品表面之上  $3\text{mm}$  时, 发射光谱的稳定性与强度综合性能最优。实验结果表明, 在实验设置的观测时间段内等离子体平均温度为  $12774\text{K}$ , 定量分析的相对误差在  $3.6\%\sim 11.2\%$  之间, 相对标准偏差在  $1.6\%\sim 7.7\%$  之间, 重复试验的稳定性很好。

**关键词** 激光诱导击穿光谱; 玻璃; 自由定标; 定量分析

**中图分类号**: O657.38

**文献标识码**: A

## Experimental Investigation on Quantitative

## Analysis of Glass by Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Li Pengyan<sup>1</sup>, Xie Chengli<sup>1</sup>, Lu Jidong<sup>1</sup>, Lin Zhaoxiang<sup>2</sup>, Li Jie<sup>1</sup>, Yang Lifei<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074, China;

<sup>2</sup> College of Electrics and Information Engineering, South Central University for Nationalities, Wuhan, 430074, China)

**Abstract** Experimental investigation of quantitative analysis of glass by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy (CF-LIBS) was carried out in this paper. An intense laser radiation with a wavelength of  $1064\text{nm}$  was used to ablate fine glass to form plasma plume, and the emission spectrum emitted as the plasma cooling off was analyzed by high-resolution echelle grating spectrometer coupled to Intensified Charge Coupled Device (ICCD) camera. The results show that the intensity and repeatability of spectrum is best on the condition of laser pulse focused above the surface of sample, and in this experiment the height is about  $3\text{mm}$ . By the CF-LIBS, the relative errors of quantitative analysis of elements in glass varied between  $3.6\%\sim 11.2\%$ , and good repeatability with relative standard deviation between  $1.6\%\sim 7.7\%$  for five measurements was obtained.

**Key words** Laser-induced breakdown spectroscopy; glass; calibration-free; quantitative analysis

## 0 引言

玻璃的成分鉴定技术在考古鉴定、工艺品鉴别以及玻璃生产工艺过程中均有广泛的应用。如李青会等<sup>[1]</sup>利用质子激发 X 荧光光谱 (proton induced X-ray emission, PIXE) 技术检测中国古代玻璃化学成分, 为研究中国古代玻璃的起源和技术发展等提供科学依据。PIXE 技术是一种高灵敏度、非破坏性、多元素定量测定的分析方法, 但该技术不能区别同位素, 不能测定沿垂直方向上成分的深度分布, 而且对于原子序数小于 12 的钠等元素无法进行较好测定。王竑<sup>[2]</sup>利用 X-射线荧光光谱仪检测玻璃中

的痕量元素铅、砷、镉, 实验验证了 X-射线荧光光谱仪工作的线性、灵敏性适宜于痕量元素的检测, 但检测精度有限, 砷元素的测量偏差达到了  $20\%$ 。激光诱导击穿光谱 (Laser-induced breakdown spectroscopy, 简称 LIBS) 是一种基于发射光谱学的新型的物质元素分析技术, 具有灵敏度高、样品预处理简单、分析速度快、适用对象广、对样品破坏小、可多元素同步分析、通过光纤可实现远程分析等特点, 在元素分析领域展现了巨大的发展潜力, 因此已有学者研究利用 LIBS 技术分析玻璃成分。西班牙的 N. Carmona<sup>[3]</sup>等人利用 LIBS 技术对玻璃中的铅元素

<sup>\*</sup> 基金项目: 国家自然科学基金项目 (项目编号: 50576029)

<sup>\*\*</sup> 通讯作者: 陆继东, 教授, 博导, Email: jdlu@mail. hust. edu. cn

收稿日期: 2008-09-12

进行了分析,能够较有效地区分玻璃的种类、来源以及被腐蚀的原因(风化、酸或是碱的作用)和程度等。德国的 U. Panne<sup>[4]</sup> 等人利用 LIBS 技术来分析熔融玻璃的主要成分(Si, Al 和 Ca),以区分相类似的玻璃样品。C. M. Bridge<sup>[5]</sup> 等人利用 LIBS 技术分析来源不同的玻璃(汽车前窗及侧窗所用的浮法玻璃、汽车前灯所用玻璃、汽车侧镜玻璃以及褐色饮料瓶玻璃)的成分,用于司法鉴定,分析结果与利用激光消融感应耦合等离子体质谱分析(LA-ICP-MS)技术所得到的结果相吻合。德国的 S. Klein<sup>[6]</sup> 等人研究了利用 LIBS 技术监控宝石和中世纪玻璃的清洁过程,以确保不会造成过度烧蚀,损坏贵重物品。K. MÜLLER<sup>[7]</sup> 等利用 LIBS 技术分析玻璃文物,研究了测量参数(激光能量、延迟时间以及脉冲数)对光谱信号的影响,并对样品放置的位置、表面粗糙度等的影响进行了研究。

本文利用 LIBS 技术分析玻璃中的元素成分,试验分析了激光聚焦点位置和采样延迟时间对于光谱分析的影响规律,并采用自由定标法进行玻璃中成分的定量分析。该方法的应用优势在于无需通过对标准样品进行实验测量得出定标曲线,而是直接根据得到的谱线的相对强度计算出分析组份的浓度。

## 1 自由定标方法

实验定量分析采用的是自由定标方法(calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy, 简称 CF-LIBS),该方法由 A. Ciucci 等<sup>[8]</sup> 提出,其主要优点在于不需要通过对标准样品进行实验测量得出定标曲线,而是直接根据得到的谱线的相对强度计算出分析组份的浓度<sup>[9]</sup>。

自由定标模型的提出基于以下几个假设前提:认为激光等离子体内原子的组成能真实反应分析对象的物质组成;认为激光等离子体处于局部热平衡状态;忽略等离子体的自吸收效应,认为该激光等离子体是一个光学薄等离子体。

基于以上假设,实验观察的粒子特征谱线强度可用式(1)表示:

$$\overline{I}_{\lambda}^{ki} = FC_s \frac{g_k A_{ki} \exp(-E_k/k_B T)}{U_s(T)} \quad (1)$$

其中, $\lambda$  为选择分析的特征谱线的波长, $k$  和  $i$  分别为特征波长对应的电子跃迁的高、低能级, $\overline{I}_{\lambda}^{ki}$  为测量的谱线强度,是 LIBS 测量的结果; $C_s$  为该发射线所对应的原子含量; $F$  为试验参数; $A_{ki}$  为  $k$  能级向  $i$  能级的跃迁几率; $E_k$  为高能级能量; $g_k$  为高

能级简并度, $k_B$  为波尔兹曼常数, $U_s(T)$  为配分函数, $T$  为等离子体温度。光谱学参数  $E_k$ 、 $g_k$  和  $A_{ki}$  可以从原子光谱标准与技术数据库 NIST(National Institute for Standards and Technology)上查得; $F$ 、 $T$  和  $C_s$  通过实验结果确定。

作如下定义:

$$x = E_k, y = \ln \frac{\overline{I}_{\lambda}^{ki}}{g_k A_{ki}}, m = -\frac{1}{k_B T}, q_s = \ln \frac{FC_s}{U_s(T)}.$$

将上面的四个关系式代入(1)式则可以得到关系式(2):

$$y = mx + q_s \quad (2)$$

从式(2)可以绘制  $E_k$  和  $\ln \frac{\overline{I}_{\lambda}^{ki}}{g_k A_{ki}}$  的关系曲线, $(E_k, \ln \frac{\overline{I}_{\lambda}^{ki}}{g_k A_{ki}})$  构成的是一个二维的波尔兹曼平面,所得曲线的斜率  $m$  反映等离子体的温度,曲线的截距  $q_s$  包含了分析物质的元素浓度信息。

假定等离子体中原子的种类浓度完全代表分析的物质的组成浓度,理论上确定了等离子体的温度就可以直接根据公式(1)得到浓度分析的结果,但是由于试验常数  $F$  的不确定性,需要通过归一化来确定  $F$  的值,即:

$$\sum_s C_s = \frac{1}{F} \sum_s U_s(T) e^{q_s} = 1 \quad (3)$$

而(3)式中的配分函数再计算出等离子体温度之后,可以依据光谱数据库数据采用下式计算得到:

$$U_s(T) = \sum_k g_k \exp(-\frac{E_k}{k_B T}) \quad (4)$$

在计算出各参数值之后,各元素的浓度即可依据  $q_s$  的表达式分别计算得到。

## 2 实验过程

### 2.1 实验装置

激光诱导击穿光谱实验系统如图 1 所示。激光

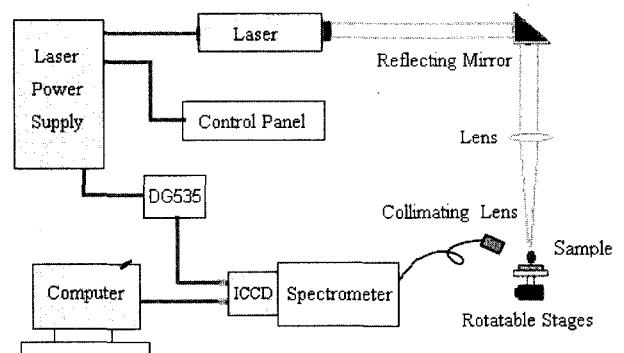


图 1 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental system

器为 Spectra-Physics 公司 Pro290 型 Nd:YAG 脉冲激光器,采用的工作激光波长为 1064nm,脉宽为 10ns,重复频率 10Hz。激光脉冲能量经过衰减片衰减到 93mJ,由反射镜反射后经透镜(焦距为 195mm)聚焦在样品表面上,样品聚焦点处功率密度约  $10^{10}$  W/cm<sup>2</sup> 量级。样品固定在电动旋转平台上并随其一起转动,避免激光作用在样品的同一点上。激光与样品作用后产生等离子体,其发射谱线被紫外-近红外光收集器采集后由光纤导入光谱仪。光谱仪为 Andor 公司的 ME5000 型中阶梯光栅光谱仪,配合 iStar DH734 增强型电感耦合装置(Intensified Charge Coupled Device,简称 ICCD),光谱采集波长范围为 185~850nm,CCD 的像素为 1024×1024,光谱分辨率为: $\lambda/\Delta\lambda=4000$ 。实验前先利用标准汞灯的发射谱线对光谱仪进行波长定标,然后采用氘灯和卤素灯对其进行光强定标。ICCD 的参数设置为曝光时间 5s、增益 20(范围 0~255),单次采集且采用“芯片积分(Integrate on chip)”功能。ICCD 出口信号由数据线传输到计算机中记录存储,然后利用软件进行处理分析。采用

数字延迟/脉冲信号发生器 DG535 同步控制信号采集。

### 2.2 样品介绍

样品为玻璃制造企业提供的玻璃生产参考标样,主要成分包括 Na、Ca、Si、O、Cr 等元素,其质量含量如表 1 所示,成分误差在 1%之内。

表 1 实验用玻璃成分的质量浓度分布(%)

Table 1 Component analysis of glass sample used in experiment(%)						
元素种类	Si	Ca	Na	O	Cr	杂质
质量含量(%)	31.73	11.33	11.13	44.71	1.00	0.19

### 3 实验结果分析与讨论

#### 3.1 玻璃样品的定性分析

图 2 为激光诱导击穿玻璃的光谱图,玻璃中所有主要成分元素 Si、Ca、Na、O 和 Cr 在 270~410nm 与 580~780nm 均有峰值明显、强信噪比的发射谱线被检测到,如图 2(a)与图 2(b)所示,符合自由定标要求同步检测出样品内所有元素谱线的要求。

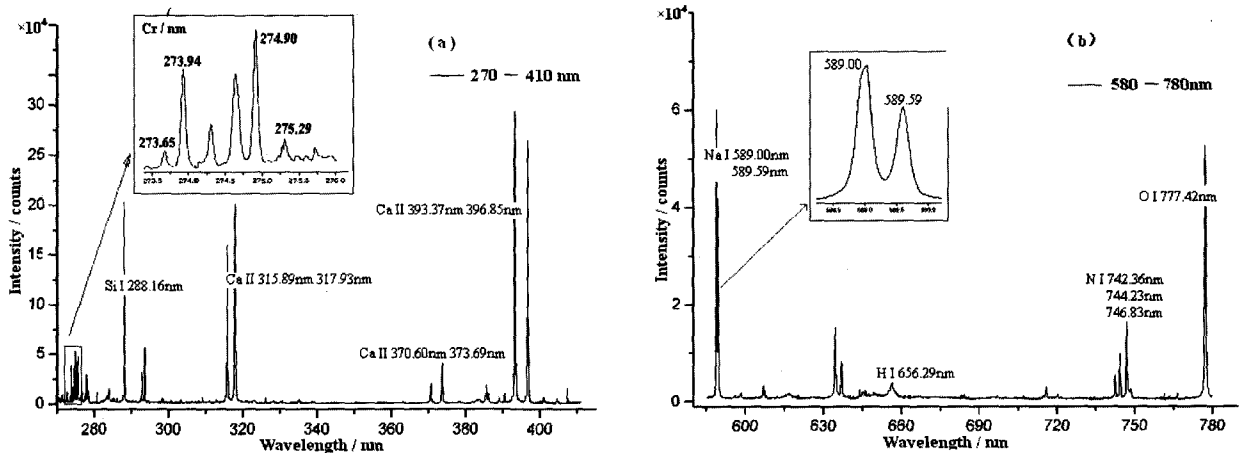


图 2 玻璃样品激发的发射光谱图,(a)270—410nm;(b)580—780nm

Fig. 2 LIBS Spectrum of major elements in glass,(a)270—410nm;(b)580—780nm

#### 3.2 光谱采集时间选取

光谱采集相对于等离子体产生的延迟时间与 ICCD 的采集门宽是激光等离子体光谱分析中的两个重要参数。在等离子体产生初期,由于韧致辐射产生的连续背景对元素特征谱线信号干扰严重,适当的采集延时可以有效提高分析光谱的信噪比。实验设定采集门宽为 1.0μs,依次选取不同采样延时进行光谱采集。分析选用几个主要成分元素的特征

谱线进行对比,图 3 是谱线为 Si I 251.61nm、Ca II 393.37nm 与 O I 777.42nm 发射谱线的强度随采集延时的变化趋势图。从图中可以看出,各谱线在经历初期的强度增长后,基本都在 1.0μs 后开始快速衰减。由于背景强度也是一个先增后减的过程,并且衰减开始时间一般早于谱线强度衰减开始时间<sup>[10]</sup>,因此为了获取较好的谱线信噪比,本文研究选取采样延时为 1.0μs。

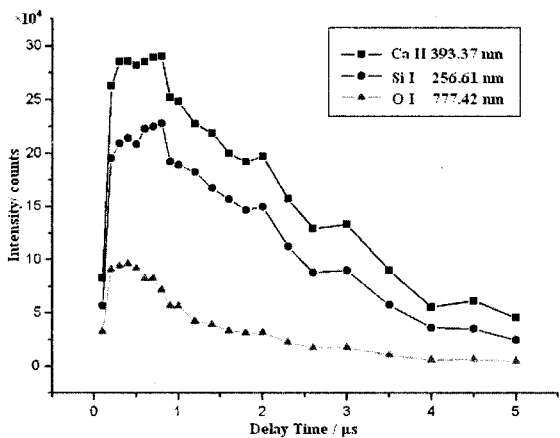


图 3 Si、Ca、O 元素的时间演化曲线

Fig. 3 The temporal evolution of silicon, calcium and oxygen

### 3.3 聚焦条件对光谱影响

聚焦激光脉冲的透镜与样品表面的距离是影响作用点激光辐射强度与样品激发面积的重要实验参数。本文研究用透镜中心到样品表面距离与透镜焦距的差值作为参考依据,调整透镜与样品表面的距离,通过调整设定差值分别为-5mm、-3mm、0mm、3mm 以及 5mm 进行对比分析。取 Si I 288.16nm 与 Ca II 317.93nm 为例进行强度影响分析。每个聚焦距离进行 5 次重复试验,每次试验采用 50 次激光击打的光谱累加值,以尽量消除实验系统随机误差的影响。图 4、5 分别是这两条谱线随聚焦距离变化的强度变化对比。由图可知,在聚焦位置设置为-3mm 与 3mm 时,光谱强度的稳定性相对较好,但是在聚焦位置为 3mm 时光谱强度普遍更大,更适合于定量分析需求。

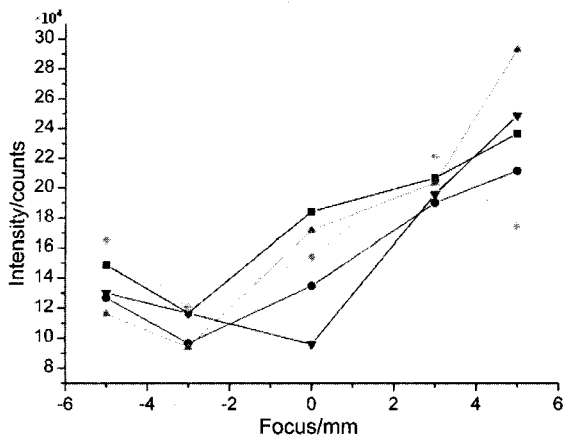


图 4 Si I 288.16nm 强度对比

Fig. 4 The intensity contrast of Si I 288.16nm

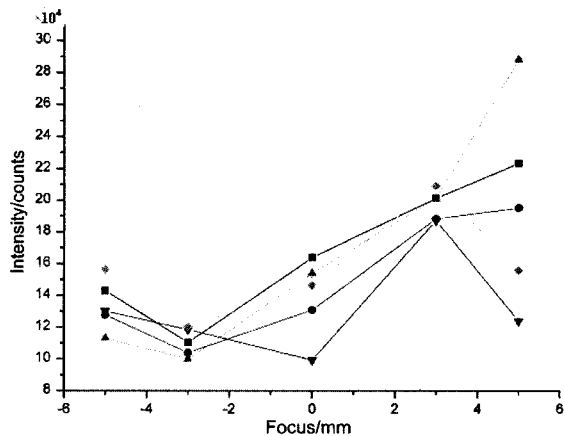


图 5 Ca II 317.93nm 强度对比

Fig. 5 The intensity contrast of Ca II 317.93nm

### 3.4 定量计算结果

在自由定标定量分析中,等离子体温度的计算是影响分析精度的一个重要过程。本文选取谱线丰富、能级分布较宽的 Ca 元素离子发射谱线用于计算等离子体。所用的谱线以及其对应的光谱参数与谱线强度如表 2 所列。

表 2 计算等离子体温度所用谱线参数与强度

Table2 Spectrum parameter and intensity used for calculating plasma temperature

波长(nm)	AK( $10^8 s^{-1}$ )	$E_K(eV)$	$g_K$	强度 I(counts)
315.89	3.10	7.0472	4	57918
317.93	3.60	7.0496	6	73345
370.60	0.88	6.4679	2	20855
373.69	1.70	6.4679	2	40904
393.37	1.47	3.1510	4	769054
396.85	1.40	3.1234	2	640138

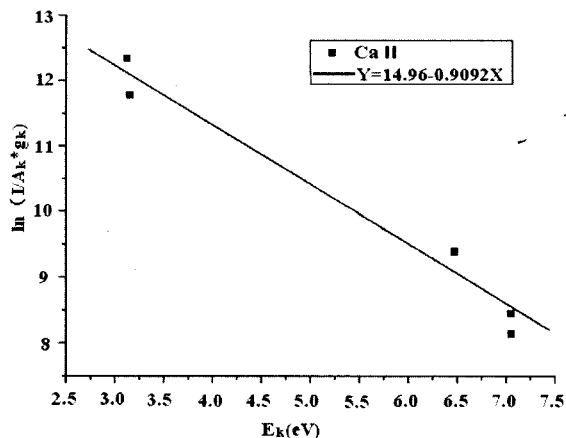


图 6 Ca II 的波尔兹曼曲线

Fig. 6 Boltzmann plot from CaII lines

图 6 所示的是 CaII 的波尔兹曼曲线,由此得到曲线斜率  $m = -0.9092$ ,代入前文定义的  $m = -1/k_B T$ ,即得到观测时间区段内的等离子体温度为 12774K。

表 3 是依据检测光谱的谱线强度分析,采用自由定标模型计算出玻璃样品中的元素成分质量浓度,并进行了 5 次重复试验对比。由 5 次重复实验测量的平均相对误差 (AARD) 与相对标准偏差 (RSD) 可知,RSD 值均较小,说明检测结果的稳定性与重复性较好;但是测量的平均相对误差变化在 3.6%~11.2%之间,与元素种类以及含量相关性较

大。5 次重复检测相对标准偏差较小,说明实验设备的系统误差对于定量分析精度的影响较小。定量分析的误差主要来源于忽略自吸收影响带来的误差、忽略低浓度杂质给自由定标过程中归一化计算带来的误差以及空气击穿影响带来的误差。尤其是空气击穿影响带来的误差,导致 O 元素的定量分析浓度普遍偏高,同时由于自由定标计算是假定所分析元素的质量浓度总和为 99.9%,因此 O 元素的计算误差进而也会影响其他元素的分析结果。空气击穿所带来分析误差,在实验室研究过程中,可以通过在分析表面通入不易被击穿的惰性气体来进行消除。

表 3 利用自由定标方法计算玻璃成分的稳定性分析  
Table3 The stability of glass components calculate with calibration-free LIBS

元素	标准(%)	测量 1(%)	测量 2(%)	测量 3(%)	测量 4(%)	测量 5(%)	AARD(%)	RSD(%)
Ca	11.33	10.74	11.52	11.05	10.49	11.47	3.60	4.06
Si	31.73	30.34	30.71	30.13	29.40	30.15	4.99	1.58
Na	11.13	9.95	10.16	10.25	9.98	10.33	8.949	1.64
O	44.71	48.01	46.74	47.65	49.35	47.14	6.862	2.10
Cr	1.00	0.96	0.87	0.92	0.78	0.91	11.20	7.70

4 结论

利用实验室搭建的典型激光诱导击穿光谱实验台架,对玻璃标样成分进行了试验分析。实验表明,在等离子体产生 1.0μs 之后,玻璃中各元素发射谱线的强度开始呈现快速衰减趋势,是光谱信噪比较优的光谱分析时段。并且对比表明,激光脉冲的聚焦点位于玻璃样品表面上方较小距离时(本文试验对比为 3mm),光谱分析的稳定性与光谱强度指标均较优,适合光谱定量分析。在相对最优的实验条件下,采用激光诱导击穿光谱分析玻璃中 5 中主要元素质量浓度的相对误差在 3.6%~11.2%之间(低浓度元素相对误差较大);且多次重复试验的稳定性较好,相对标准偏差在 1.6%~7.7%之间。

参考文献

[1] 李青会,张斌等.质子激发 X 荧光技术在中国古代玻璃成分分析中的应用[J].硅酸盐学报,2003,31(10):950-954.  
[2] 王竑.X-射线荧光光谱仪检测玻璃中的痕量元素铅、砷、镉[D]长春:长春理工大学,2005,05,2.  
[3] N. Carmona, M. Oujja, et al. Lead determination in glasses by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta ,Part B,62(2007):94-100.  
[4] U. Panne, C. Haisch, et al. Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom

ashes by laser-induced plasma spectroscopy[J]. Part I: Normalization and plasma diagnostics, Spectrochimica Acta,Part B,53 (1998):1957-1968.  
[5] Candice M. Bridge, Lt. Joseph Powell, Katie L. Steele, Michael E. Sigman, Forensic Comparative Glass Analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Spectrochimica Acta [J]. Part B: Atomic Spectroscopy, 62 (2007): 1419-1425. .  
[6] Stefan Klein, Jens Hildenhagen, et al. LIBS-spectroscopy for monitoring and control of the laser cleaning process of stone and medieval glass[J]. J. Cult. Heritage,1 (2000);S87-S292.  
[7] K. MÜLLER. Evaluation of the analytical potential of laser-induced breakdown spectrometry (LIBS) for the analysis of historical glasses[J]. Archaeometry 45,3 (2003):421-433.  
[8] L. Bolognesi, M. Corsi, et al. Calibration-Free Laser Induced Plasma Spectroscopy for Cultural Heritage Conservation and Analysis[J]. Proceedings of the Second Congress on Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin, 2000:431-436.  
[9] M. Corsi, V. Palleschi, et al. Calibration free laser induced plasma spectroscopy: A new method for combustion products analysis[J]. Clean Air,2002,3(1):69-79.  
[10] 李捷,陆继东,谢承利等.激光感生击穿煤质实验中延迟时间的研究[J].光谱学与光谱分析,2008,28(4):736-739.